

ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФИЗМА Zr И Ti В ВЫСОКОТИТАНОВОМ ЭВДИАЛИТЕ ИЗ КОВДОРСКОГО МАССИВА

Викторова К.А.¹, Аксенов С.М.¹, Расцветаева Р.К.¹, Чуканов Н.В.²

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, aks.crys@gmail.com

²Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

Основой структуры тригональных цирконосиликатов подгруппы эвдиалита [Расцветаева и др., 2012; Расцветаева, Чуканов, 2011] является гетерополиэдрический каркас $\{M_6Z_3[T_{24}O_{72}]^{24-}\}$, состоящий из 12 слоев, образованных MO_6 -, ZO_6 - и TO_4 -полиэдрами, чередующимися вдоль [001] в последовательности ...MTZT... М-слои представлены шестичленными кольцами преимущественно CaO_6 -октаэдров, Т-слои – взаимно изолированными трех- и девятичленными кольцами SiO_4 -тетраэдров, а Z-слои – дискретными ZrO_6 -октаэдрами. В полостях каркаса размещаются щелочные, щелочноземельные катионы, катионы переходных и редкоземельных элементов, а также крупные дополнительные анионы. Широкий набор элементов с зарядом от +1 до +6 обуславливает гомовалентный, гетеровалентный и блочный изоморфизм в полостях каркаса, а некоторые элементы могут входить как во внекаркасные полиэдры, так и в М- и Z-полиэдры каркаса. Одним из таких элементов, проявляющих широкую изоморфную вариативность, является титан.

Методами микронзондового анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа изучен представитель группы эвдиалита с аномально высоким содержанием титана (>1 атома на формулу), найденный в агпаитовой минеральной ассоциации Ковдорского массива. Особенности его химического состава является также низкое содержание железа и натрия. ИК-спектр изученного образца указывает на присутствие в минерале молекул воды и ионов оксония. Параметры тригональной ячейки: $a = 14.165(1) \text{ \AA}$, $c = 30.600(5) \text{ \AA}$, $V = 5317.23(4) \text{ \AA}^3$, пр. гр. $R3m$. При определении структурной модели в качестве стартового набора использованы координаты каркаса низкожелезистого аналога эвдиалита [Расцветаева, Хомяков, 1998]. Кристаллическая структура уточнена до итогового $R = 0.034$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием $2530 F > 3\sigma F$. Все расчеты выполнены с помощью системы кристаллографических программ АРЕН [Андрианов, 1987]. Полученная кристаллохимическая формула имеет вид ($Z=3$): $[Na_{7.33}(H_3O)_{3.7}][(H_3O)_{1.33}KSr_{0.37}Ce_{0.3}]Ca_6[Zr_3Ti_{0.6}Nb_{0.4}][Si_{24}O_{72}][Na_{0.73}^{VI}][Fe_{0.4}Ti_{0.33}^{VI}][Mn_{0.36}^{VI}][Si_{1.73}Ti_{0.27}](OH)_{2.43}Cl_{0.93} \cdot 3.67H_2O$,

где квадратными скобками выделены составы ключевых позиций структуры, а римскими указано координационное число катиона [Расцветаева и др., 2018]. Идеализированная формула минерала ($Z = 3$): $Na_8(H_3O)_5(K,Ce,Sr)_2Ca_6Zr_2Ti_{1.2}(Fe,Mn)_{0.6}Si_{26}O_{72}(OH)_2Cl \cdot 4H_2O$.

Кристаллическая структура высокотитанового эвдиалита в целом аналогична другим 12-слойным представителям группы эвдиалита [Расцветаева и др., 2012]. Отличительные особенности структуры обусловлены распределением катионов в полостях каркаса и ключевых позициях.

В типовом эвдиалите на формульную единицу приходится 3 атома циркония. Этого количества достаточно для заполнения октаэдрической Z-позиции в каркасе эвдиалита. Содержание титана в эвдиалитах варьирует в широких пределах – от 0.15 до 2.2 атомов на формульную единицу ($Z = 3$). Часто атомы титана входят в каркасную Z-позицию циркония в виде примеси (меньше одного атома на формулу) [Johnsen, Grice, 1999]. Существенный дефицит циркония (~ 30 %) в данном минерале восполняется за счет примеси атомов Ti наряду с Nb. Однако при содержании значительных количеств титана (до 7.4 мас. %) он может целиком заменить цирконий в его позиции, как в аллуайвите $Na_{38}(Ca,Mn)_{12}(Ti,Nb)_6Si_{52}O_{148}Cl_{2.4} \cdot H_2O$ при полном отсутствии циркония и железа [Расцветаева и др., 1990]. Замена циркония на титан – пример редкого изоморфизма этих элементов, и аллуайвит является конечным титановым членом эвдиалитового ряда. Наряду с аллуайвитом был обнаружен еще один существенно титановый, но содержащий также цирконий (с соотношением $Zr:Ti = 1:1$) минерал, названный дуалитом $Na_{30}(Ca,Na,Ce,Sr)_{12}(Na,Mn,Fe,Ti)_6Zr_3Ti_3MnSi_{51}O_{144}(OH,H_2O,Cl)_9$, в котором эти элементы чередуются вдоль длинной трансляции, удваивая период с ячейки [Rastsvetaeva et al., 1999]. Аллуайвит и дуалит входят в подгруппу 24-слойных модулярных эвдиалитов с удвоенной ячейкой ($c \sim 60 \text{ \AA}$) и образуют особый генетический тип.

Однако в специфических обстановках образуются минералы с повышенным содержанием циркония. Дополнительное количество (к основному в каркасе) Zr размещается в нескольких ключевых позициях

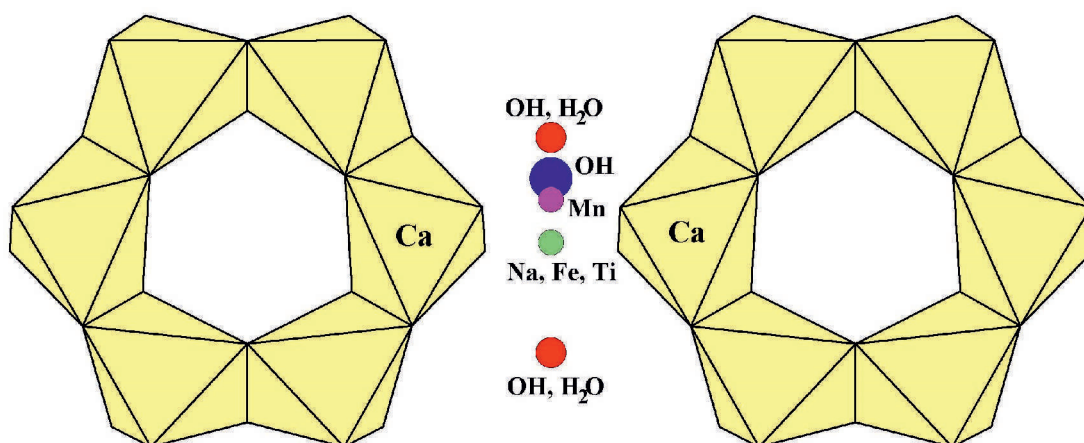


Рис. 1. Микрообласть $M2$ между двумя шестичленными кольцами Са-октаэдров

структуры эвдиалита, в частности в позициях $M3$ и $M4$ на оси 3 вблизи центра девятичленных колец, где чаще всего находятся Si-тетраэдры. Избыточные атомы Zr располагаются в этих позициях в центрах октаэдров в эвдиалите, исследованном Джузеппетти [Giuseppetti et al., 1971]. Титан в примесных количествах статистически распределяется в октаэдрах на оси 3 во многих 12-слойных структурах эвдиалитов. В гиперциркониевом эвдиалите [Расцветаева и др., 2006] 0.3 атома Ti находится в позиции $M3a$. В обоих октаэдрах на оси 3 фиксированы позиции смешанного (Zr+Nb+Ti) состава в икраните [Екименкова, Расцветаева, Чуканов, 2000 а]. При повышенном количестве (1.6 атома) титан доминирует также в октаэдрах обеих $M3$ - и $M4$ -позиций в структуре цирконо-ниобосиликата [Расцветаева и др., 2010].

В данном минерале дополнительные (25-й и 26-й) атомы кремния, не участвующие в построении колец каркаса, находятся на тройной оси в позициях $M3$ и $M4$ соответственно. Частичная вакансионность кремниевых позиций восполняется слабо заселенными позициями Ti, которые находятся вблизи позиций кремния на расстояниях 0.54 и 0.51 Å и формируют октаэдры со средними расстояниями 2.02 и 1.70 Å соответственно.

Другой ключевой является $M2$ -позиция в области сближения Са октаэдров соседних шестичленных колец, ребра которых образуют плоский «квадрат», на основе которого формируются пятивершинники или октаэдры, чаще всего занятые Fe, Mn и Na. Избыточное количество циркония в структуре гиперциркониевого эвдиалита [Аксенов, Расцветаева, 2013] разместилось в центре квадрата (0.66 атома) и в пятивершиннике (0.54 атома). Присутствие избыточного циркония установлено нами также в структуре минерала воронковита [Расцветаева, Хомяков, 2000], где 0.6 атома Zr располагается в пятивершиннике,

а 0.15 атома Ti (наряду с Nb) находятся в другом пятивершиннике, развернутом в противоположную сторону. В структуре раслакита [Екименкова, Расцветаева, Чуканов, 2000 б] 0.8 атома Zr находится в центре квадрата. Доминирование циркония в этих же позициях (0.81 и 0.66 в центре квадрата и пятивершиннике соответственно) установлено в том же гиперциркониевом эвдиалите [Расцветаева и др., 2006], в результате чего формируется наноразмерный кластер $[TiZr_3]$.

В данном минерале по обе стороны от «квадрата» локализовано шесть пиков на коротких расстояниях друг от друга (рис. 1), отвечающих катионам Mn, Fe, Ti и Na, а также OH- и H_2O -группам. Атомы Mn находятся в позиции, которая смещена из центра квадрата с расстояниями до образующих его атомов кислорода от 2.22(1) до 2.34(1) Å. Она дополнена OH-группой на расстоянии 1.63 Å до полуоктаэдра (рис. 2а), который совместно с Ti-октаэдром на оси 3 образует кластер $[TiMn_3]$. Атомы железа совместно с титаном и натрием находятся в позиции, которая также смещена из центра «квадрата», но в другую сторону и находится на расстоянии 0.93(1) Å от позиции Mn. Расстояния смешанно заселенной позиции до атомов O квадрата 2.153(5)–2.274(5) Å. Квадрат достраивается до октаэдра, где пятая вершина представлена OH-группой, а шестая статистически заполнена H_2O , OH или O (рис. 2б) и таким образом формируется второй кластер $[TiFe_3]$. Статистическое присутствие двух кластеров в одной структуре встречено в эвдиалитах впервые. Более крупный Na-октаэдр образуется с участием вершин обоих осевых Ti-октаэдров на расстояниях 2.55 и 2.57 Å соответственно, статистически дополненных молекулами воды (рис. 2с).

Количество натрия, меньшее в данном минерале, по сравнению с типовыми натриевыми эвдиалитами, почти в два раза, компенсируется в основном

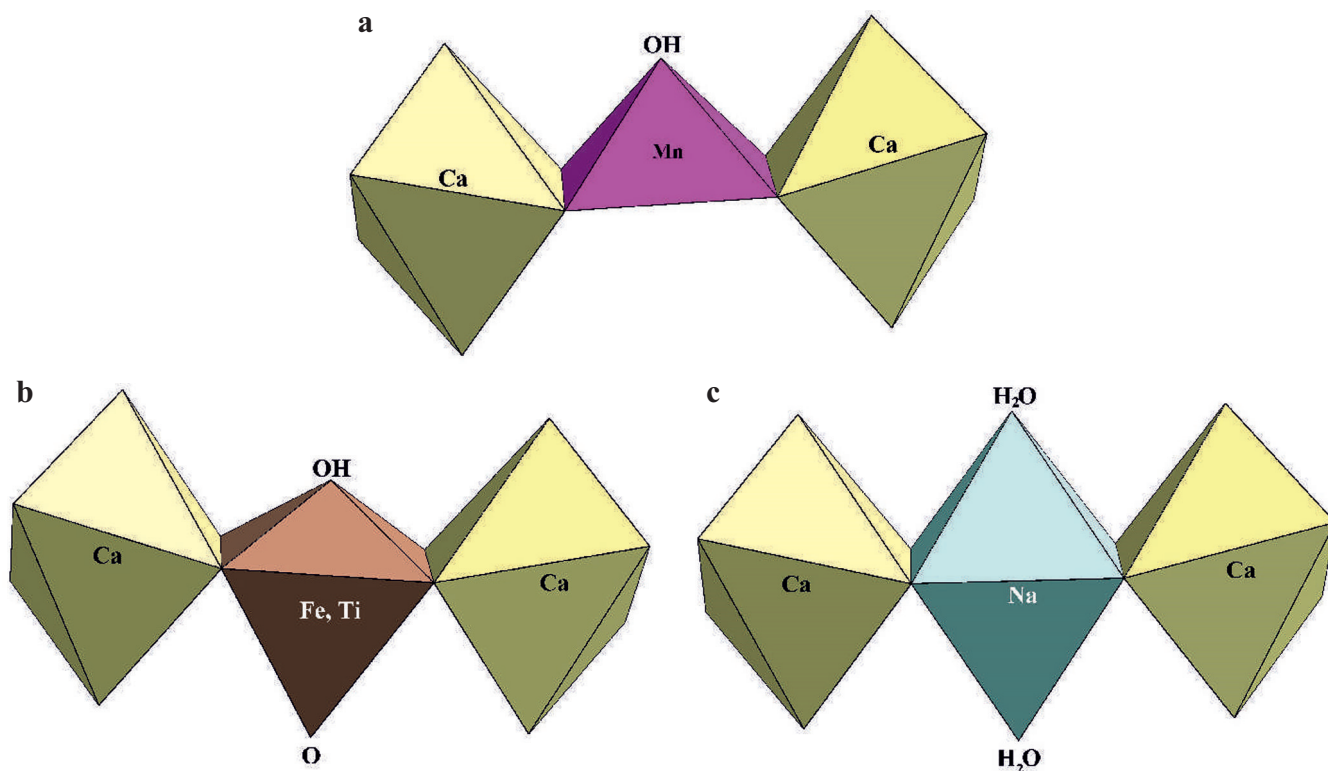


Рис. 2. Статистически реализуемые полиэдры: Mn-пятивершинник (а); (Fe,Ti)-октаэдр (b); Na-октаэдр (с)

группировками оксония H_3O , а также примесными катионами, главным образом, калием. Оксоний целиком занимает позицию $N4$, в то время как другая изоморфемная позиция $N3$ занята несколькими компонентами (H_3O , K, Sr, Ce). Близкий набор элементов (с заменой H_3O на Mn и Ba) отмечался нами в структуре георгбарсановита [Екименкова, Расцветаева, Хомяков, 2000], где они размещались в одной позиции с координационным числом 11 и расстояниями до окружающих анионов в пределах 2.48–2.93 Å. В данном образце все четыре типа элементов обособились в четырех подпозициях, отстоящих друг от друга на расстояниях в пределах 0.32(1)–0.95(1) Å, и сформировали полиэдры с координационными числами 7, 9 и 10 со средними расстояниями катион-анион: 2.61 (Sr), 2.73 (Ce), 2.87 (K) и 2.91 Å (H_3O).

Таким образом, хотя в данном минерале при соотношении $\text{Zr}:\text{T} = 2:1$ ожидалось чередование октаэдров двух типов с возможным утроением ячейки, как показало настоящее исследование, высокое содержание титана при дефиците циркония привело лишь к частичному объединению этих элементов: смешанная позиция циркония заполнена тремя типами атомов – Zr, Ti и Nb. Оставшаяся часть титана вошла в осевые позиции $M3$ и $M4$. Высокое содержание кремния стало препятствием для существенного заселения Ti-октаэдров, поэтому остаток титана вошел в позицию $M2b$. Таким образом, Ti распределился по четырем позициям структуры.

Особенностью данного минерала является также присутствие двух типов кластеров и его высокая структурная сепарация химических элементов, когда три химических элемента и оксониевая группа (H_3O , K, Sr, Ce) статистически распределены по четырем расщепленным позициям структуры, формируя разнообъемные полиэдры.

Эвдиалиты – цирконосиликатные минералы. Несмотря на химическую близость Zr и Ti, эти элементы редко замещают друг друга в природе, а широкий непрерывный изоморфизм между ними известен лишь для очень немногих минералов. Поэтому до сих пор существует представление, что изоморфизм между цирконием и титаном не характерен для этих элементов. Однако из вышеизложенного анализа далеко не полного списка химически и структурно исследованных титансодержащих эвдиалитов, можно сделать вывод, что изоморфизм Zr и Ti в минералах группы эвдиалита не является редким явлением и реализуется в определенных геохимических условиях минералообразующей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-05-00739_а) в части структурных исследований и Российского научного фонда (проект № 14-17-00048) в части определения химического состава и ИК-спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксенов С.М., Расцветаева Р.К. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 5. С. 660.
2. Андрианов В.И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228.
3. Екименкова И.А., Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. // Докл. АН. 2000. Т. 370. № 4. С. 477.
4. Екименкова И.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В. // Докл. АН. 2000б. Т. 374. № 3. С. 352.
5. Екименкова И.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В. // Докл. АН. 2000а. Т. 371. № 5. С. 625.
6. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. // Докл. АН. 2010. Т. 432. № 5. С. 639.
7. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. // Докл. АН. 1998. Т. 362. № 6. С. 784.
8. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 4. С. 649.
9. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П., Андрианов В.И., Гусев А.И. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 6. С. 1379.
10. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В. // Записки РМО. 2011. Ч. 140. № 3. С. 25.
11. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. // Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород. Изд-во Нижегородского гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2012. 230 с.
12. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Викторова К.А., Аксенов С.М. // Кристаллография. 2018. (в печати).
13. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Верин И.А. // Докл. АН. 2006. Т. 409. № 6. С. 807.
14. Giuseppetti G., Mazzi F., Tadini C. // Tshermaks Min. Petr. Mitt. 1971. V.16. S. 105.
15. Johnsen O., Grice J.D. // Can. Mineral. 1999. V. 37. P. 865.
16. Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P., Chapuis G. // Z. Kristallogr. 1999. V. 214. P. 2719.